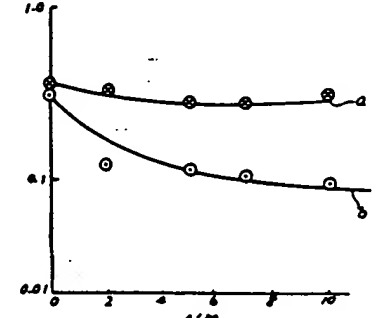


J6 2100557

MAY 1987

<p>87-167588/24 A89 E24 G05 MITQ 25.10.85 MITSUBISHI DENKI KK *J6 2100-557-A 25.10.85-JP-240085 (11.05.87) C09b-67 Improving photoresistance of dye - by forming inclusion cpd. of dye and cyclodextrin C87-069894</p>	<p>A(3-AA, 10-E, 12-LSA) E(6-A3, 21-C21, 25-8, 25-D, 25-E1) G(6-F8A)</p>
<p>Improved photo-resistance of dye is claimed in which an inclusive cpd. of dye (1) and cyclodextrin (2) is formed.</p> <p><u>USE/ADVANTAGE</u> For prevention of decolouration of thermo recording paper.</p> <p><u>EMBODIMENT</u> The cyclodextrin includes <math>\alpha</math>-cyclodextrin, <math>\beta</math>-cyclodextrin, <math>\gamma</math>-cyclodextrin, 2,4,5-tris-O-methyl-<math>\gamma</math>-cyclodextrin and water-soluble cyclodextrin-contg. polymer. The dye includes methylene blue, malachite green, basic orange 21, basic red 13, basic blue 25, basic brown 1, etc. In the prepn. of the inclusive cpd. cyclodextrin and the dye are dissolved in a solvent such as dimethylsulphoxide and dried.</p>	<p><u>EXAMPLE</u> Methylene blue (0.01 wt. pts.) and <math>\beta</math>-cyclodextrin (1 wt. pts.) were dissolved in dimethylsulphoxide (100 wt. pts.) and filtering paper was dipped therein and dried. Optical density (OD) (2, 5, 7, 10 mins) is shown in the graph by line (a). Line (b) is OD of methylene blue only. (4ppW-62BLDwgNo. 3/3).</p>  <p>J62100557-A</p>

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorized copying of this abstract not permitted.

*Client  
hardcopy*

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月11日

C 09 B 67/00

7433-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 染料の耐光性改善方法

⑮ 特 願 昭60-240085

⑯ 出 願 昭60(1985)10月25日

⑰ 発 明 者 円 満 字 公 衛 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑱ 発 明 者 安 藤 虎 彦 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

染料の耐光性改善方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 染料とシクロデkastリンとの包接化合物を形成することを特徴とする染料の耐光性改善方法。

(2) シクロデkastリンがβ-シクロデkastリンである特許請求の範囲第1項記載の染料の耐光性改善方法。

(3) シクロデkastリンが2,4,6-トリメチル-1,3,5-トリオキシベンゼンである特許請求の範囲第1項記載の染料の耐光性改善方法。

(4) 染料がメチレンブルーである特許請求の範囲第1項ないし第3項の何れかに記載の染料の耐光性改善方法。

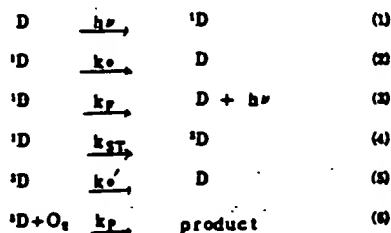
## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は着色剤に用いる染料の耐光性に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、染料の光退色を防ぐ方法としては一般的に紫外線吸収剤や酸化防止剤が用いられてきた。第2図は例えば「化学と工業」誌第43巻第122頁(1984年発行)に記載された酸化防止剤を用いる従来の光退色防止法を施された感光記録紙の断面図であり、(1)は染料、(2)は支持体、(3)は酸化防止剤、(4)は着色層である。次に動作について説明する。染料(式中Dと略す)は光照射により励起一重項(式中<sup>1</sup>Dと略す)→励起三重項(式中<sup>3</sup>Dと略す)→分解物(式中productと略す)という経路で分解する。即ち、下式(1)~(4)で表わすことができる。



式中、 $k_0$ は一重項から基底状態への無放射遷移の速度定数、

$k_p$  は蛍光による一重項から基底状態への遷移の速度定数、

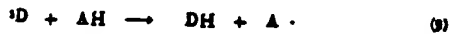
$k_p$  は三重項染料と酸素との反応速度定数である。上記退色を防止する方法として、従来は酸化防止剤（式中  $\Delta H$  と略す）が用いられ、下式 (7)、(8) で示すように退色を防止していた。



式中、 $k_1$  は三重項染料と酸素との結合速度定数、 $k_2$  は染料過酸化物の分解速度定数である。

（発明が解決しようとする問題点）

上記従来のように、酸化防止剤により光退色を防止する場合、下式のような酸化防止剤による還元退色により逆に退色が促進するという問題点があった。



この発明は、かかる問題点を解決するためになされたもので、染料の耐光性を向上することを目的とする。

（問題点を解決するための手段）

$$\frac{d(^1D)}{dt} = \phi I(D) - k_o(^1D) - k_p(^1D) - k_{ST}(^1D) - k_q(^1D)(CD) \quad (10)$$

$$\frac{d(^1D)}{dt} = k_{ST}(^1D) - k_o(^1D) - k_p(^1D)(O_2) \quad (11)$$

定常状態より  $d(^1D)/dt = 0$ 、 $d(^1D)/dt = 0$

すなわち

$$(^1D) = \frac{\phi I(D)}{k_o + k_p + k_{ST} + k_q(CD)} \quad (12)$$

$$(^1D) = \frac{k_{ST}(^1D)}{k_o' + k_p(O_2)} \quad (13)$$

$$= \frac{k_{ST}}{k_o' + k_p(O_2)} \cdot \frac{\phi I(D)}{k_o + k_p + k_{ST} + k_q(CD)}$$

10、11式を12式に代入して13式を得る。

$$\frac{d(D)}{dt} = \frac{-k_p k_{ST}(O_2) \phi I}{k_o + k_p + k_{ST} + k_q(CD)} (D) \quad (14)$$

14式から、 $k_o$ 、 $k_p$ 、 $k_q$ 、 $(CD)$ が増加すれば、退色速度が減少することが解り、そのため、シクロデキストリンを添加するのである。

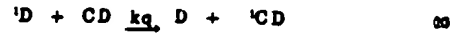
（実施例）

第1図は、この発明の一実施例の染料とシクロ

デキストリンとの包接化合物を形成するものである。

（作用）

この発明におけるシクロデキストリン（式中  $C$  と略す）は染料と包接化合物を形成し、染料の一重項を下式 (10)、(11) に示すように消光する。即ち、10式がおこなう11式の  $k_o$  の値が大きくなる。



式中  $k_q$  は一重項染料からシクロデキストリンへのエネルギー移動速度定数、

$k_o'$  は一重項シクロデキストリンの無輻射遷移の速度定数である。

$^1CD$  は  $CD$  の励起一重項である。

この時、染料の退色速度は下式 (10)～(14) で示される。

$$\frac{d(D)}{dt} = -\phi I(D) + k_o(^1D) + k_p(^1D) + k_o'(^1D) + k_q(^1D)(CD) \quad (15)$$

デキストリンとの包接化合物の構成図であり、(1) は染料、(2) はシクロデキストリン、(3) は包接化合物、である。

この発明に係わるシクロデキストリンとしては、例えば  $\alpha$ -シクロデキストリン、 $\beta$ -シクロデキストリン、 $\gamma$ -シクロデキストリン、2,4,6-トリメチル- $\alpha$ -シクロデキストリン、および水溶性シクロデキストリン含有重合体（公開特許公報 58-167618 に記載）などが用いられる。

この発明に係わる染料としては、例えばメチレンブルー、マラカイトグリーン、ベシフクオレンジ、ベシフクレッド18、ベシフクブルー25、およびベシフクブラウン1などが用いられる。

この発明に係わるシクロデキストリンと染料との包接化合物を形成する方法としては、適当な溶媒、例えばジメチルスルフォキシド等などに、シクロデキストリンと染料を溶解させておいて後乾燥することによるものがある。

以下実施例1  
メチレン  
トリリン1  
部に溶か  
上げ乾燥  
圧水銀灯  
示す特性  
はOD(O  
は分てま  
比較例  
メチレン  
ホキシト  
中に浸し  
5、7、  
濃度は3  
上記3  
(a)の方  
(発明)  
以上1

以下実施例によりこの発明を具体的に説明する。  
 実施例 1

メチレンブルー 0.01 重量部とβ-シクロデキストリン 1 重量部をジメチルスルホキシド 100 重量部に溶かし、口紙をそのものの中に浸漬して引き上げ乾燥する。この口紙を 2, 5, 7, 10 分間超高压水銀灯光を照射した時の反射密度 (OD) 変化を示す特性図を第 3 図 (a) に示す。図において、縦軸は OD (Optical Density) で表わす反射密度を、横軸は分で表わす照射時間 (分) である。

比較例

メチレンブルー 0.01 重量部のみをジメチルスルホキシド 100 重量部に溶かし、口紙をそのものの中に浸漬して引き上げ乾燥する。この口紙に 2, 5, 7, 10 分間超高压水銀灯光を照射すると反射密度は第 3 図 (b) のようになった。

上記第 3 図 (a) と (b) を比べると明らかなように、(a) の方が耐光性が改善されていることが解る。

(発明の効果)

以上説明したとおり、この発明は染料とシクロ

デキストリンとの包埋化合物を形成することにより、染料の耐光性を改善することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

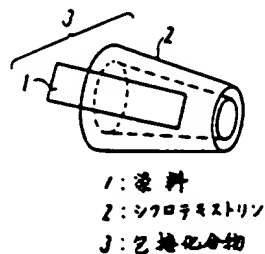
第 1 図はこの発明の一実施例の包埋化合物の構成図、第 2 図は、従来の感熱記録紙の断面図、第 3 図はこの発明の一実施例に係わる染料の耐光性と従来の染料のそれを比較する耐光性を示す特性図である。

図において、(1) は染料、(2) はシクロデキストリン、(3) は包埋化合物である。

なお、図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

代理人 大 岩 増 雄

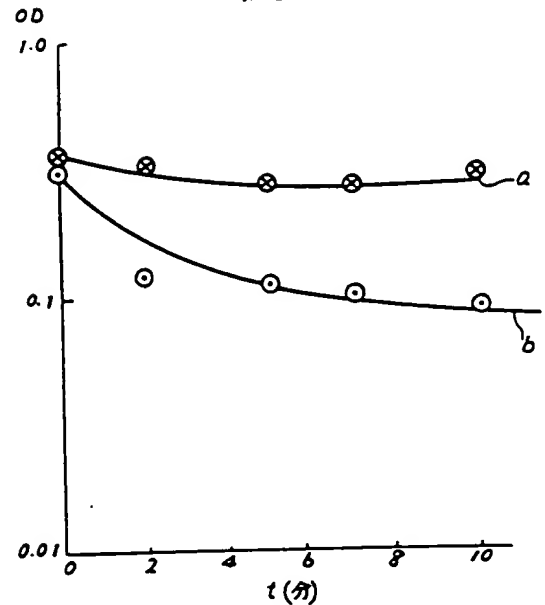
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手続補正書(自発)

昭和 60 年 12 月 25 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 60-240085 号

2. 発明の名称 染料の耐光性改善方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名 称 (601)三菱電機株式会社  
代表者 志 岐 守 毅

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
氏 名 (7375)弁護士 大 岩 増 雄  
(通称先03(213)3421特許部)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明および図面の簡単な説明の欄並びに図面

6. 補正の内容

(1) 明細書の第 6 頁下から第 8 行の「 $K_q \cdot (CD)$ 」を「 $K_q \cdot (CD)$ 」に訂正する。

(2) 同第 7 頁第 8 行の「( Optical Density )」を「( Optical Density )」に訂正する。

(3) 同第 8 頁第 8 行の「熱熱記録紙」を「染料物」に訂正する。

(4) 同第 8 頁第 8 行の「熱熱記録紙」を「染料物」に訂正する。

(5) 図面の第 2 図を別紙のとおり訂正する。

7. 添付書類の目録

図面 (第 2 図)

1 通

以 上

第 2 図

